

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-094221

(43)Date of publication of application : 29.03.2002

(51)Int.Cl.

H05K 3/26
H01L 21/3065
H05K 3/00
// H05H 1/24

(21)Application number : 2000-285171

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.2000

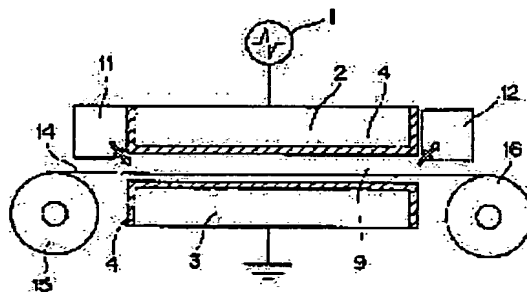
(72)Inventor : YARA TAKUYA

(54) NORMAL PRESSURE PULSE PLASMA TREATMENT METHOD AND ITS DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a residue can be treated after making a via hole and its device, by adopting a discharge plasma treatment which can produce a stable discharge state under an atmospheric pressure by using a simplified device and a small quantity of processing gas.

SOLUTION: The plasma treatment is applicable for a thermosetting resin for copper-plated laminated plate in which a hole is made by laser, and a solid dielectric is placed on at least either of a pair of electrodes at a pressure of around atmospheric pressure in a gas atmosphere containing at least one kind of oxygen-containing gas or its diluting gas, and then an electric field changed into pulse is applied between a pair of electrodes to produce a discharging plasma, by which a residue around a via hole and on the inner wall is removed after laser working.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-94221

(P2002-94221A)

(43) 公開日 平成14年 3 月29日 (2002. 3. 29)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 K 3/26

H 0 5 K 3/26

B 5 E 3 4 3

H 0 1 L 21/3065

3/00

N 5 F 0 0 4

H 0 5 K 3/00

H 0 5 H 1/24

// H 0 5 H 1/24

H 0 1 L 21/302

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-285171(P2000-285171)

(22) 出願日 平成12年 9 月20日 (2000. 9. 20)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

F ターム(参考) 5E343 AA02 AA12 AA16 BB24 EE01

EE36 FF23

5F004 AA09 AA13 BA20 BB11 BC06

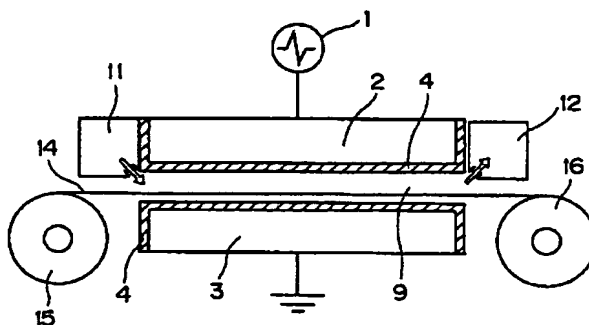
DA23 DA26 DB26

(54) 【発明の名称】 常圧パルスプラズマ処理方法とその装置

(57) 【要約】

【課題】 大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置かつ、少量の処理用ガスで処理の可能な放電プラズマ処理を用いて、ビアホール穴あけ加工後の残渣処理をすることができる方法及びその装置を提供。

【解決手段】 レーザーにより穴開け加工をした銅張積層板用の熱硬化性樹脂に対するプラズマ処理であって、大気圧近傍の圧力下、含酸素ガスを少なくとも一種又はそれを希釈するガスを含むガス雰囲気中で、一对の電極の少なくとも一方の面に固体誘電体を設置し、当該一对の電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマを用い、レーザー加工後のビアホール周辺及び内壁の残渣を除去することを特徴とする常圧プラズマ処理方法及び装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レーザーにより穴開け加工をした銅張積層板用の熱硬化性樹脂に対するプラズマ処理であって、大気圧近傍の圧力下、含酸素ガスを少なくとも一種又はそれを希釈するガスを含むガス雰囲気中で、一対の電極の少なくとも一方の面に固体誘電体を設置し、当該一対の電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマを用い、レーザー加工後のビアホール周辺及び内壁の残滓を除去することを特徴とする常圧プラズマ処理方法。

【請求項 2】 立ち上がり時間と立ち下がり時間とが $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ 以下、正電位による電界強度が 50 kV/cm 以下、負電位による電界強度が 50 kV/cm 以下であって、かつ正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV 以上であるパルス電界を印加することを特徴とする請求項 1 に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項 3】 酸素ガスの混合ガス中の分圧が 4% 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項 4】 対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の上に基材を配置し、当該電極間に、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ であり、かつ、正電位による電界強度が 50 kV/cm 以下、負電位による電界強度が 50 kV/cm 以下であって、かつ正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV 以上であるパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする常圧プラズマ処理装置。

【請求項 5】 ガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器が配設された一の電極、及び、当該ガス吹き出し口に対向して設けられた他の電極を有し、当該ガス吹き出し口から処理用ガスを連続的に排出して基材に吹き付けるようになされており、当該一の電極と当該他の電極との間に、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ であり、かつ、正電位による電界強度が 50 kV/cm 以下、負電位による電界強度が 50 kV/cm 以下であって、かつ正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV 以上であるパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする常圧プラズマ処理装置。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載された常圧プラズマ処理方法によって処理されたことを特徴とするレーザーによりビアホール加工をされた銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気圧近傍でのパルス電界を利用した放電プラズマにより銅張積層板用熱

硬化型樹脂の穴開け加工後の残滓を除去する常圧プラズマ処理方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック等の固体の表面処理方法としては、 $1.333 \sim 1.333 \times 10^4\text{ Pa}$ の圧力でグロー放電プラズマを発生させるドライプロセスによるものが広く知られている。この方法では、圧力が $1.333 \times 10^4\text{ Pa}$ を超えると、放電が局所的になりアーク放電に移行し、耐熱性の乏しいプラスチック基板への適用が困難になるので、 $1.333 \sim 1.333 \times 10^4\text{ Pa}$ の低圧下で処理を行うことが必要である。

【0003】 上記表面処理方法は、低圧での処理が必要とされるので、真空チャンバー、真空排気装置等が設置されなければならない、表面処理装置は高価なものとなり、また、この方法により大面積基板を処理する場合には、大容量の真空容器、大出力の真空排気装置が必要になるために、表面処理装置は、更に高価なものとなる。また、吸水性の高いプラスチック基板の表面処理を行う場合には、真空引きに長時間を要するので、処理品がコスト高になる等の問題も有している。

【0004】 特公平 2-48626 号公報には、細線型電極を用いた薄膜形成方法が開示されている。この薄膜形成方法は、ヘリウム等の不活性ガスと含ふ素ガスとモノマーガスとを混合し、複数の開孔を有する多孔管から基板近傍のグロー放電プラズマ域に供給することにより、基板上に薄膜を形成する方法である。

【0005】 この薄膜形成方法は、大気圧でグロー放電プラズマを発生させるので、装置や設備の低コスト化が可能であり、大面積基板の処理も可能となる。しかし、この薄膜形成方法では、処理容器内部に平板型電極又は曲面状電極が併用されているので、この装置は、一層の簡略化が可能である。しかしながら、現状では基材の大きさや形状が制約されるので、任意の位置を表面処理することは容易ではない。

【0006】 特開平 5-275193 号公報には、固体誘電体が配設された電極間に、希ガスと処理用ガスとからなる混合ガスを一方向への送流状態に保持し放電プラズマを発生させる基材表面処理装置が開示されている。しかし、この表面処理装置は、開放系の大気圧状態で放電プラズマを発生させる装置であるので、外気の影響を無くし、放電プラズマを基材表面に接触させて所望の表面処理を行う場合には、高速で混合ガスを流す必要があり、大流量のガスを流し続けなければならない、満足のいく表面処理装置とはいえない。

【0007】 ところで、LSI、液晶ディスプレイ製造等の半導体製造工程においては、従来、マスク形成に感光性樹脂を用いたフォトリソを何度も用いるが、これは、所定の工程後に除去される。この時、レジスト膜は、剥離液では除去できないほど強固に硬化、炭化しており、放電や紫外線を利用して生成した活性酸素分子や

オゾン分子を用いて有機物であるレジスト膜に化学的な作用によって灰化させるアッシングと呼ばれる手法により除去する必要がある。

【0008】また、近年高速演算の要請から回路配線の細線化と回路中の誘電体の低誘電率化が重要となっている。ポリフェニレンエーテル（以下、PPEと略することがある）は、誘電率2.45、誘電正接0.0007を有し、非常に電氣的に優れた熱可塑性樹脂である。最近、これらを熱硬化性に変性して耐溶剤性と耐熱性を向上させて銅張積層板に用いることが試みられている。銅張積層板とは、多層配線板などの積層回路を形成すべくPPEフィルムの両面に銅箔を回路形状に施し、積層化されたものである。PPEで隔てられた各層間の接続は、PPEフィルムにビアホールあるいはスルーホールと呼ばれる貫通穴を開け、その中を導電化処理することで表裏の回路間を接続する方法によって行われている。

【0009】このようなビアホールの穴開け加工は、任意の方法で行われ、例えば炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー、YAGレーザー等などによるレーザー穴開けによって行われる。特に、特開平11-342492号公報等に記載されているように微細加工性、処理高速化及び加工制御に有利な炭酸ガスレーザーが使われることが多い。

【0010】ビアホールの穴開け加工後の穴周辺には、穴開け不十分による樹脂残渣や、ビアホールの壁面に炭化した樹脂が残渣として残り、その後の銅メッキ時の接着性を著しく低下させたり、その部分の組成変化や脆化による剥離等が生じることがある。そのため、炭酸ガスレーザー照射後、銅箔の両表面を平均的に機械研磨あるいは、薬液でエッチングし、同時にバリ除去をする必要がある。このような除去方法は、工程が複雑となり、より簡易な除去方法の開発が望まれていた。

【0011】このようなアッシングによる残渣除去には、従来からプラズマを用いて処理する方法が、手広く用いられている。これらの従来のプラズマ発生法は、真空中でプラズマを形成するため、真空装置が必須となり、それに伴い被処理体を処理空間へ移送する手法が複雑化し、プラズマ処理装置が大型、高価となる。そのため、単位時間で処理可能な数量が制限され、生産性が低く、処理コストが高価になるという課題があった。

【0012】これを解決する手段としては、ヘリウムを用いた大気圧プラズマを用いたアッシング等も提案されてきた（例えば、特開平7-99182号公報）。ところが、ヘリウムガスは自然界での存在量が極めて少なく高価である。また、安定的な放電のため、高い割合でヘリウムを使用する必要から、反応に必要な酸素系ガスの添加割合が少なく十分なアッシング速度効率が得られていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置かつ、少量の処理用ガスで処理の可能な放電プラズマ処理を用いて、ビアホール穴あけ加工後の残渣処理をすることができる方法及びその装置を提供する。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができる放電プラズマ処理方法により、簡便にビアホール穴あけ加工後の残渣除去を行うことができることを見出し、本発明を完成させた。

【0015】すなわち、本発明の第1（請求項1の発明）は、レーザーにより穴開け加工をした銅張積層板用の熱硬化性樹脂に対するプラズマ処理であって、大気圧近傍の圧力下、含酸素ガスを少なくとも一種又はそれを希釈するガスを含むガス雰囲気中で、一対の電極の少なくとも一方の面に固体誘電体を設置し、当該一対の電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマを用い、レーザー加工後のビアホール周辺及び内壁の残渣を除去することを特徴とする常圧プラズマ処理方法である。

【0016】また、本発明の第2（請求項2の発明）は、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ 以下、正電位による電界強度が 50 kV/cm 以下、負電位による電界強度が 50 kV/cm 以下であって、かつ正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV 以上であるパルス電界を印加することを中心とする請求項1に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0017】また、本発明の第3（請求項3の発明）は、酸素ガスの混合ガス中の分圧が4%以上であることを特徴とする第1又は2の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0018】また、本発明の第4（請求項4の発明）は、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間基材を配置し、当該電極間に、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ であり、かつ、正電位による電界強度が 50 kV/cm 以下、負電位による電界強度が 50 kV/cm 以下であって、かつ正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV 以上であるパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする常圧プラズマ処理装置である。

【0019】また、本発明の第5（請求項5の発明）は、ガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器が配設された一の電極、及び、当該ガス吹き出し口に対向して設けられた他の電極を有し、当該ガス吹き出し口から処理用ガスを連続的に排出して基材に吹き付けるようになされ

ており、当該一の電極と当該他の電極との間に、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ であり、かつ、正電位による電界強度が 50 kV/cm 以下、負電位による電界強度が 50 kV/cm 以下であって、かつ正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV 以上であるパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする常圧プラズマ処理装置である。

【0020】また、本発明の第6（請求項6の発明）は、第1乃至3の発明のいずれかに記載された常圧プラズマ処理方法によって処理されたことを特徴とするレーザーによりビアホール加工をされた銅張積層体である。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明は、レーザーにより穴開け加工をした銅張積層板用の熱硬化性樹脂の残滓処理を行うプラズマ処理であって、大気圧近傍の圧力下、含酸素ガスを少なくとも一種又はそれを希釈するガスを含むガス雰囲気中で、一対の対向電極を有し、当該対向電極の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において、当該一対の電極間にパルス化された電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、放電プラズマ発生空間に存在する含酸素ガスを含むガスを励起して、レーザー加工後のビアホール周辺及び内壁の残滓を除去する常圧プラズマ処理方法である。

【0022】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0023】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径 20 mm 以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径 40 mm 以上である。

【0024】さらに、プラズマを発生させる電極は、一対のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一対の電極は、短絡に至らない適切な距離を離れた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0025】プラズマを被処理物に照射する手段としては、例えば、対向する電極間で発生したプラズマ中に被処理物を配置する方法と容器内で発生したプラズマをガス流や電界配置、あるいは磁気的な作用により被処理物

に向かって吹き出す方法（リモートプラズマ）等が挙げられる。

【0026】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と接地される側の電極とが密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0027】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが $0.01 \sim 4\text{ mm}$ であることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0028】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0029】特に、 25°C 環境下における比誘電率が 1.0 以上のものである固体誘電体を用いれば、低電圧で高密度の放電プラズマを発生させることができ、処理効率が向上する。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では $18,500$ 程度のものが入手可能であり、本発明に使用出来る。特に好ましくは比誘電率が $10 \sim 100$ の固体誘電体である。上記比誘電率が 10 以上である固体誘電体の具体例としては、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物などを挙げることが出来る。

【0030】チタン酸化合物は強誘電体として知られている。その結晶構造により比誘電率が異なり、 TiO_2 単体のルチル型結晶構造で比誘電率 80 程度である。 Ba 、 Sr 、 Pb 、 Ca 、 Mg 、 Zr 等の金属の酸化物と TiO_2 との化合物では比誘電率が約 $2,000 \sim 18,500$ であり、純度や結晶性によって変化させることが出来る。

【0031】一方、上記 TiO_2 単独の場合は、加熱による組成変化が激しいため使用環境が制限されたり、特殊な皮膜形成方法によらないと固有抵抗値が適当な皮膜が得られず放電状態が不安定になる等の不具合がある。このため TiO_2 単独よりも Al_2O_3 を含有させて用いた方がよい。 TiO_2 と Al_2O_3 との混合物は、熱的にも安定であるため実用上も好適である。好ましくは、酸化チタン $5 \sim 50$ 重量%、酸化アルミニウム $50 \sim 95$ 重量%で混合された金属酸化物被膜である。酸化アルミニウムの割合が 50 重量%未満であると、アーク放電が発生し易く、 95 重量%を超えると放電プラズマ発生に高い印加電圧が必要となることがある。このような皮膜は、比誘電率が $10 \sim 14$ 程度、固有抵抗が 10^{10} 程度

10

20

30

40

50

となり、固体誘電体の材質として好適である。

【0032】又、上記酸化ジルコニウムは、単独の場合、比誘電率は約12程度であり、低い電圧で放電プラズマを発生させるのに有利である。通常、酸化ジルコニウムは酸化イットリウム(Y_2O_3)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化マグネシウム(MgO)等を30重量%以内で添加して、結晶変態による膨張、収縮を防止し安定化されており、本発明においてもこれらを用いることが出来る。比誘電率は、添加物の種類や金属酸化物の結晶性によって決定される。本発明においては、酸化ジルコニウムが少なくとも70重量%含有されたものが好ましい。例えば、酸化イットリウムが4~20重量%添加された酸化ジルコニウム被膜は比誘電率が8~16程度となり、本発明の固体誘電体として好適である。

【0033】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、一方、50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させるににくい。

【0034】本発明で用いる装置の具体例として、平行平板型電極を用いる方法の一例を図1に示す。図1中、1は電源、2は上部電極、3は下部電極、4は固体誘電体、9は放電空間、11は処理ガス導入口、12は処理ガス排出口、14は基材、15は基材送りロール、16は基材巻き取りロールをそれぞれ表す。図1において、処理ガスが放電空間に導入された状態で上部電極2と下部電極3との間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、基材14の表面を連続的に処理することができる。

【0035】また、平行平板型電極を用いたリモートプラズマ装置の一例を図2に示し、その断面を図3に示す。図2及び3中、1は電源、2及び3は電極、4は固体誘電体、10は放電プラズマ、13はリモートプラズマ容器、14は基材をそれぞれ表す。図2及び3において、処理ガスは矢印方向に電極間2及び3の放電空間に導入され、電極間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、その放電プラズマを基材14に吹き付け、リモートプラズマ容器13を左右に移動させるか、基材を移動させることにより基材表面を処理することができる。

【0036】さらに、円筒対向電極を用いる方法の一例を図4~5に示す。図4は円筒対向電極間に基材を通す模式図であり、図5は図4の基材の搬送方向からの側面図である。図4及び5中、1は電源、2'は上部電極ロール、3'は下部電極ロール、9は放電空間、14は基材、17は送りロール兼スペーサー(絶縁体)、24は電極の冷却水路である。基材は、絶縁体からなる送りロール兼スペーサーにより搬送されながら、ロール電極間で発生する放電プラズマで処理される。

【0037】また、図6は円筒対向電極を複数対用いた基材の処理装置の一例の模式図である。図6中、1は電源、2'は上部電極ロール、3'は下部電極ロール、14は基材、17は送りロール兼スペーサー、20は圧縮空気タンク、21はブロアー、22は基材搬送板、23は処理済み基材スタックである。処理用基材14は、上下ロールの間を送りロール17により搬送される。一方、処理ガスは、矢印の方向に電極ロールの設置された処理室に導入され、電極間にパルス電源を印加し、放電プラズマを発生させ、搬送されている基材を連続的に処理する。本発明のレーザー加工後のピアホール周辺及び内壁の残滓の処理の場合には、補助的に圧縮空気をを用いたブロアー21を用いてコンタクトの弱まったスミア(残滓)を吹き飛ばす等により処理効率を高めることができる。処理済みの基材は、スタック23に集められる。

【0038】次に、プラズマ発生装置において、容器状固体誘電体を用いる方法の例を図7~13に示す。図7は、放電プラズマ処理装置の一例の模式的断面を示す図である。図中、1は電源、2は一の電極、3は他の電極、4は固体誘電体容器、14は基材、6は固体誘電体容器に処理用ガスを導入するガス導入口、7はガス吹き出し口、8は一の電極と他の電極とを連結する治具を表す。

【0039】本発明においては、固体誘電体容器4に処理用ガスが導入された状態で、電極2と電極3との間に電界を印加することによって固体誘電体容器4内部で放電プラズマを発生させる。固体誘電体容器4内部の気体は、ガス吹き出し口7から基材14に向けて吹き出され、プラズマ状態に励起された処理用ガスの成分が被処理基材14の表面に接触して基材の表面処理がなされる。よって、固体誘電体容器4と被処理基材14との相対位置を変化させて、被処理基材の処理位置を変えることが出来、簡便な装置、かつ、少量の処理用ガスにより、大面積基材の処理や、部分指定処理が可能となる。

【0040】上記一の電極の中心部から固体誘電体容器4の内部、ガス吹き出し口7の中心部を通り、他の電極3に到る距離は、固体誘電体容器4の肉厚や材質、被処理基材14の肉厚や材質、印加電圧の大きさ等により適宜決定されるが、好ましくは、0.5~30mmである。30mmを超えると、高電圧が必要になり、放電状態がアーク放電に移行しやすくなり、均一な表面処理がしにくくなる。

【0041】本発明で使用される固体誘電体容器4の形状としては特に限定されず、例えば、方形、円筒状、球状等が挙げられる。

【0042】上記固体誘電体容器4には、一の電極2が配設されているものである。図8、9は、一の電極2と固体誘電体容器4との配設の例を示す図である。固体誘電体容器4が方形の場合には、ガス吹き出し口7が設け

られている面以外の面に一の電極 2 を配設してもよい。一の電極 2 が配設される固体誘電体容器 4 の面の肉厚としては、0.03~30mm が好ましい。0.03mm 未満であると、高電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が生じやすい。

【0043】上記固体誘電体容器 4 は、ガス導入口 6 とガス吹き出し口 7 とを備える。ガス吹き出し口 7 の形状としては特に限定されず、例えば、スリット状のもの、多数の孔からなるもの、固体誘電体容器が形成する突端状のもの等が挙げられる。図 10、11、12 は、ガス吹き出し口 7 の例を示す図である。これらの内、多数のガス吹き出し孔を有する容器及びガン型の容器が好ましい。また、固体誘電体容器は、図 7 に示すガス導入口を備えた形態以外に、固体誘電体容器自身がガス貯蔵能を有するものであってもよい。

【0044】図 7 の治具 8 は、他の電極 3 とガス吹き出し口 7 との間隔を自在に変更することができるものである。治具 8 により、例えば、基材 14 が大面積シート状物である場合、他の電極 3 とガス吹き出し口 7 との間隔を一定に保持しながら連続的に移動して表面処理することができ、基材 14 が成形体である場合、他の電極 3 とガス吹き出し口 7 との間隔を自在に変更して連続的な表面処理、部分的な表面処理等を行うことができる。ただし、ガス吹き出し口 7 と被処理基材 14 との間の間隔が長すぎると、空気と接触する確率が高くなり処理効率が落ちることがあるので注意を要する。

【0045】図 13 は、図 12 に示すガン型プラズマ発生装置を基材 14 に吹き付ける方法を示す図である。ガン型プラズマ発生装置そのものを動かす方法や基材を X-Y テーブルの組み合わせにしたがい動かす方法等により基材の表面の目的とする箇所のみを自由に処理することができる。

【0046】本発明の被処理基材は、多層配線板などの積層回路を形成する銅張積層板、例えば PPE フィルムの両面に銅箔を回路状に施し積層化されたものをレーザー加工によりビアホール等の貫通穴を開けた後のビアホール周辺や内壁面に残滓（スミア）の付着した基材である。

【0047】基材の形状は、ロール状またはシート状であってもよい。被処理基材がロール状の場合は、処理装置中に図 1 に示すような搬送装置を組合わせれば良く、シート状であれば、ベルトコンベア状またはシートの一部を使用して走行させる図 4~5 に示すようなシート送り機構を備えればよい。また、シート状基材の一部のみを処理する場合には、図 2 または図 13 に示す装置を用いると容易に処理を行うことができる。

【0048】以上の特徴から、本発明は、レーザー加工後の残滓を常圧プラズマ処理することで除去する方法として有効である。その他、半導体素子のドライエッチングや被処理物の表面に存在する有機汚染物等のクリーニ

ング、レジストの剥離、有機フィルムの密着性の改善、金属酸化物の還元、表面改質などに用いることができる。

【0049】本発明の処理ガスとしては、アッシングの燃焼現象を進行させるため、酸素ラジカルを発生させるガスを少なくとも一種用いる。酸化反応に寄与するラジカルとしては、例えば、酸素分子、励起酸素分子、酸素分子イオン、酸素原子、酸素原子イオン、励起オゾン分子、オゾン分子イオン等が挙げられる。これらの発生源としては、含酸素ガスであれば良く、酸素の他に一酸化炭素、二酸化炭素、空気、水蒸気等も用いることができる。プラズマ中に上記のような酸素を含有するガスを導入すると、非常に活性で酸化力の強いラジカルが発生し、レジストの除去等で知られるアッシングのような酸化処理による不要樹脂の除去に特に有効である。

【0050】また、経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガスが不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも 2 種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明のパルス化された電界を印加する方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能である。

【0051】処理用ガスの含酸素ガスと不活性ガスとの混合比は、使用する不活性ガスの種類により適宜決定される。パルス電界を印加する場合は、任意の混合比の雰囲気下で処理が可能であるが、処理用ガスの濃度が高すぎると放電プラズマが発生し難くなるため、処理用ガスの濃度が、処理用ガスと不活性ガスとの混合ガス中で 4 体積%以上であることが好ましく、より好ましくは 5~85 体積%である。

【0052】上記処理用ガス（不活性ガスで希釈して用いる場合は、処理用ガスと不活性ガスとの混合ガスを指す。以下同じ。）の供給量及び吹き出し流速は、ガス吹き出し口の断面積、被処理基材とガス吹き出し口との間の距離等により適宜決定される。例えば、ガス吹き出し口の断面積が 100 mm^2 である場合には、処理用ガスの供給量としては、流量 5 SLM が好ましく、処理用ガスの吹き出し流速としては、流速 830 mm/sec が好ましい。処理用ガスの供給量を増加させる場合には、それに比例して処理用ガスの吹き出し流速が増加し、表面処理に要する時間が短縮される。

【0053】本発明の放電プラズマ処理方法を行う圧力条件としては、特に限定されず、大気圧近傍の圧力下における処理が可能である。上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4\text{ Pa}$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4\text{ Pa}$ の範

囲が好ましい。放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧の大きさや、被処理基材、混合ガス配合等によって適宜決定される。

【0054】本発明において、電源は、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ であり、かつ、電界強度が $0 \sim 50\text{ kV/cm}$ であるパルス電界を印加できるようになされているものが好ましい。上記の範囲の立ち上がり時間及び立ち下がり時間、電界強度のパルス電界を印加することにより、大気圧近傍の条件下における安定した放電状態を実現することが出来る。

【0055】本発明のパルス電界について、図14にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図14には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0056】上記パルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間は、 $40\text{ ns} \sim 100\text{ }\mu\text{s}$ が好ましい。 $100\text{ }\mu\text{s}$ を超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、安定した放電状態を実現しにくい。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、 40 ns 未満では設備上現実的でない。より好ましくは $50\text{ ns} \sim 5\text{ }\mu\text{s}$ である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0057】上記パルス電界の電界強度は、正電位による電界強度が 50 kV/cm 以下、負電位による電界強度が 50 kV/cm 以下であって、かつ正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV 以上であることが好ましい。 50 kV/cm を超えるとアーク放電が発生しやすくなる。また、正電位の最大値から負電位の最大値までの値の幅が 0.5 kV/cm 未満であると、ガス種によっては放電が生じないことがある。

【0058】上記パルス電界の周波数は、 $1 \sim 100\text{ kHz}$ であることが好ましい。 1 kHz 未満であると処理に時間がかかりすぎ、 100 kHz を超えるとアーク放電が発生しやすくなる。また、ひとつのパルス電界が印加される時間は、 $1\text{ }\mu\text{s} \sim 1000\text{ }\mu\text{s}$ であることが好ましい。 $1\text{ }\mu\text{s}$ 未満であると放電が不安定なものとなり、 $1000\text{ }\mu\text{s}$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、 $3 \sim 200\text{ }\mu\text{s}$ である。上記ひとつのパルス電界が印加される時間とは、図14中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパル

ス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0059】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧に放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータによりクリーニングレート等の処理パラメータも調整できる。

【0060】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0061】実施例1

図1に示した常圧プラズマ装置（下部電極面積 $10\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 、上部電極面積 $10\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 、アルミナ系固体誘電体 1.5 mm 厚、電極間距離 2 mm ）を用い、以下の条件で、炭酸ガスレーザーにてピアホールを開けた後の図15に示すPET製保護フィルム付きPPE樹脂を走行させながら酸素プラズマ処理を行った。図15において、26はPPEフィルムであり、27はPET製保護フィルムであり、25はピアホールであり、28はレーザー加工により生じた残滓（スミア）を示す。

【0062】プラズマ処理条件

処理ガス：酸素2SLM+アルゴン8SLMの混合ガス
放電条件：波形a、立ち上がり/立ち下がり時間 $5\text{ }\mu\text{s}$ 、出力 300 W 、周波数 10 kHz 、フィルム走行速度 2 m/分 ；発生したプラズマは、アーク柱のみられない均一な放電であった。

【0063】プラズマ照射部分の処理効果をピアホール中の残滓（スミア）の様子を処理前後で実体顕微鏡で観察して確かめた。実体顕微鏡による定点観察の結果、ピアホール周辺及び内壁面に存在したスミアがプラズマ照射後消失していることを確認した。

【0064】実施例2

処理ガスとして空気を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてPET製保護フィルム付きPPE樹脂の処理を行った。実体顕微鏡による定点観察の結果、ピアホール周辺及び内壁面に存在したスミアがプラズマ照射後消失していることを確認した。

【0065】実施例3

図12に示したガン型常圧プラズマ装置（アルミナ誘電体 1.2 mm 厚、プラズマ放出孔 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、プラズマ放出孔からの接地電極間距離 1 mm ）を用い、下記の処理条件で炭酸ガスレーザーにてピアホールを開けた後のPET製保護フィルム付きPPE樹脂フィルムの酸素プラズマ処理を行った。

【0066】プラズマ処理条件

処理ガス：酸素 20 s c c m + アルゴン 80 s c c m の混合ガス

放電条件：波形 a、立ち上がり／立ち下がり時間 5 μ s、出力 50 W、周波数 10 K H z、ガン移動速度 1 m m / s e c

【0067】プラズマ照射部分の処理効果について、ビアホール中のスミアの様子を実体顕微鏡による定点観察を行った。その結果、ビアホール周辺及び内壁面に存在したスミアがプラズマ照射後消失していることを確認した。また、本方式では一度の処理可能範囲は小さいが、

【0068】比較例 1

図 16 の装置を用い、容器を密閉して真空排気後、処理ガスとして、酸素 5 % + アルゴン 95 % からなる混合ガスを 100 s c c m 導入しながら 27 P a になるように圧力調整したのち、パルス電界の代わりに周波数 12.2 k H z の s i n 波形の電圧を印加し、5 分間、実施例 1 で用いたビアホール処理後の P P E 樹脂フィルムを処理した。得られた P P E 樹脂フィルムのビアホール中のスミアには外観変化が見られなかった。

【0069】比較例 2

図 1 の装置を用い、ガス条件は、実施例 1 と同様にし、パルス電界の代わりに周波数 12.2 k H z の s i n 波形を印加して、放電発生を試みたところ、電圧印加直後にアーク放電が発生して P P E フィルムが溶けた。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、銅張積層板等に使われる回路基板用樹脂にレーザー加工した後の残滓除去を高速に行なうことができる。残滓が無くなることで、ビルドアップ基板の信頼性がより高くなり、歩留まり向上に寄与できる。また、本発明の方法は、大気圧下での実施が可能であるので、容易にインライン化でき、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の速度低下を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】平行平板型電極を用いた放電プラズマ処理装置の例を示す模式断面図である。

【図 2】平行平板型電極を用いた放電プラズマ処理装置の例を示す模式図である。

【図 3】図 2 の断面図である。

【図 4】円筒対向電極を用いた放電プラズマ処理装置の例を示す模式図である。

【図 5】図 4 の側面図である。

【図 6】複数の円筒対向電極を用いた放電プラズマ処理装置の例を示す模式図である。

【図 7】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器と一の電極との配設の一例図である。

【図 8】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器と一の電極との配設の一例図である。

【図 9】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器と一の電極との配設の一例図である。

10 【図 10】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器のガス吹き出し口の一例図である。

【図 11】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器のガス吹き出し口の一例図である。

【図 12】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器のガス吹き出し口の一例図である。

【図 13】固体誘電体容器を用いた放電プラズマ処理装置による処理例の図である。

【図 14】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形の図である。

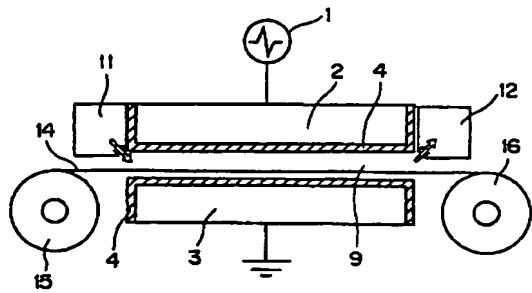
20 【図 15】ビアホール加工後のフィルムの模式断面図である。

【図 16】比較例 1 で用いたプラズマ処理装置の例を示す模式断面図である。

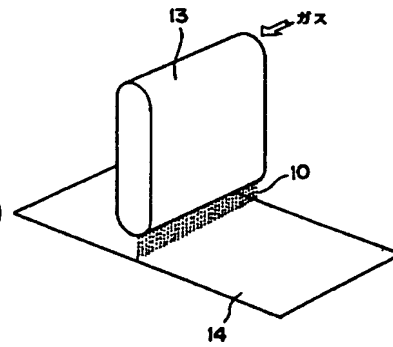
【符号の説明】

- 1 電源（高電圧パルス電源）
- 2、2'、3、3' 電極
- 4 固体誘電体
- 6 ガス導入口
- 7 ガス吹き出し口
- 30 8 治具
- 9 放電空間
- 10 放電プラズマ
- 11 ガス吹き出し口
- 12 ガス吸引口
- 14 基材
- 17 送りロール兼スパーサー
- 20 圧縮空気タンク
- 21 ブローアー
- 25 ビアホール
- 40 26 P P E フィルム
- 27 P E T 保護フィルム
- 28 スミア

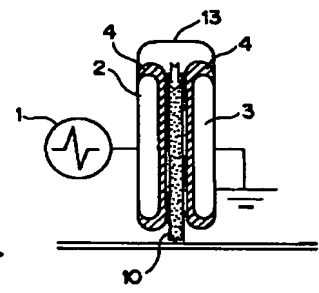
【図1】



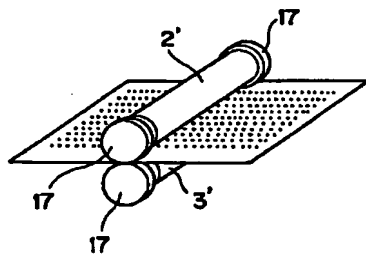
【図2】



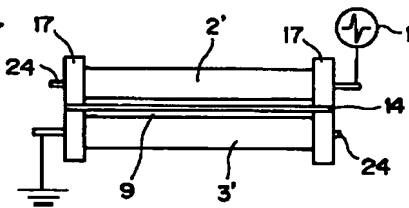
【図3】



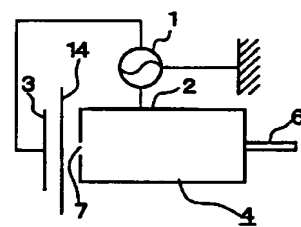
【図4】



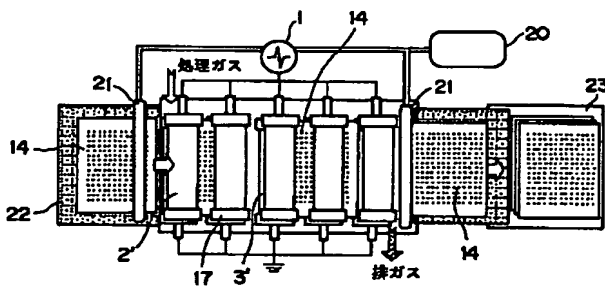
【図5】



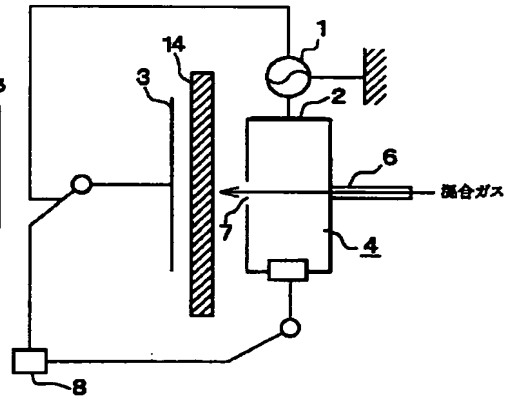
【図8】



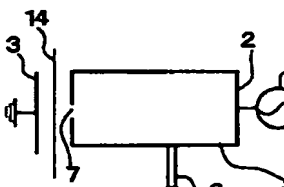
【図6】



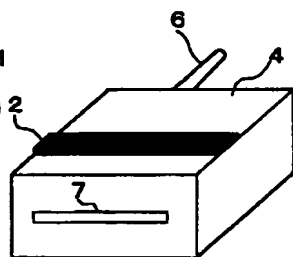
【図7】



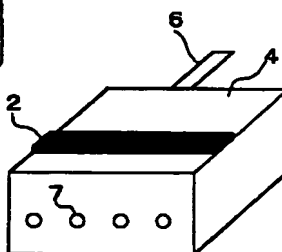
【図9】



【図10】



【図11】



【図13】

